

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 961.478

N° 1.380.297

SERVICE

Classification internationale :

C 23 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Bain pour la galvanoplastie des métaux.

Société japonaise dite : YAWATA IRON & STEEL CO., LTD résidant au Japon.

Demandé le 24 janvier 1964, à 15^h 16^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 19 octobre 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 48 de 1964.)

(Demande de brevet déposée au Japon le 25 janvier 1963, sous le n° 38-3.520/1963, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne un bain pour le revêtement des métaux plus particulièrement un bain acide pour la galvanoplastie en zinc ou cadmium brillant.

Jusqu'ici, on a jamais réussi à obtenir une surface de revêtement brillante à partir d'un bain galvanique acide de zinc ou de cadmium, même avec adjonction à celui-ci d'un additif quel qu'il soit. Un bain de cyanure, plus particulièrement un bain de galvanoplastie au revêtement de zinc ayant la composition suivante a déjà été proposé en vue d'obtenir un dépôt galvanique brillant :

Composition du bain :

Oxyde de zinc	41 g/l
Cyanure de sodium	83 g/l
Hydroxyde de sodium	40 g/l
Mo ⁺⁶	0,5 g/l
Alcool polyvinylique	0,1 g/l

Conditions opératoires :

Température du bain	25 °C
Densité de courant	4 amp/dm ²
Durée du dépôt	5 minutes.

Dans le bain connu ci-dessus, le molybdène semble être utilisé comme agent de brillantage et l'alcool polyvinylique comme agent d'égailisation de la couche. Cependant on n'a pu obtenir avec ce bain un brillant satisfaisant comme on le démontrera ci-après.

L'objet de la présente invention est de fournir un bain pour la galvanoplastie des métaux permettant d'obtenir un excellent dépôt galvanique brillant plus particulièrement un bain acide pour la galvanoplastie en zinc ou cadmium brillant.

Un autre objet de la présente invention est de fournir de nouveaux additifs pour ajouter à tout bain acide de dépôt galvanique en zinc ou cadmium pour obtenir un excellent dépôt galvanique brillant.

D'autres objets de la présente invention ressortiront de la description ci-après.

La présente invention est caractérisée en ce que l'on ajoute à tout bain acide de galvanoplastie au zinc ou cadmium connu, un ou plusieurs constituants choisis parmi les composés linéaires polyalcoylidènes substitués par une amide et solubles dans l'eau (composés polycarbamyl-alcoylidènes) plus particulièrement des composés de la série de la polyacrylamide, les composés de la série de la polyméthacrylamide et les copolymères maléamiques (amide de l'acide maléique) solubles à l'eau, sous une teneur de 0,01 à 5 % en poids du dit bain acide. Les additifs à ajouter au bain de dépôt électrolytique, conformément à la présente invention, sont particulièrement efficaces avec le bain galvanique acide ayant une valeur de pH de 0,2 à 6,5 contenant du sulfate de zinc, du chlorure de zinc ou du fluoborate de zinc comme constituants principaux, mais n'ont substantiellement aucun effet sur un bain de cyanure alcalin. De façon plus détaillée, comme composés linéaires polyalcoylidènes substitués par une amide solubles à l'eau à utiliser comme additifs de brillantage, on peut énumérer les composés suivants :

La polyacrylamide soluble à l'eau, simple et ses copolymères;

La polyméthacrylamide soluble à l'eau, simple et ses copolymères;

Le polyvinylalcoylate maléamique soluble à l'eau;

Le polyéthylène maléamique soluble à l'eau;

L'acétate de polyvinyle maléamique soluble à l'eau.

La quantité des additifs ci-dessus mentionnés à ajouter à un bain galvanoplastique acide de zinc ou de cadmium varie suivant les compositions du bain et les conditions du dépôt. Cependant leurs propriétés comme excellent agent de brillantage n'apparaissent que quand ils sont ajoutés sous une quantité de 0,01 à 5 % en poids, de préférence de 0,03 à 1,0 % en poids, du bain galvanoplastique acide comme démontré par les exemples ci-après.

Comme cela résulte des exemples ci-après, le bain galvanoplastique de zinc ou de cadmium contenant les additifs conformes à la présente invention présente les avantages ci-après pour le procédé galvanoplastique :

1° Les additifs de la présente invention sont solubles à l'eau sans limitations dans le bain acide tandis que dans le bain conventionnel les additifs ont généralement une solubilité à l'eau très étroitement limitée.

2° La présente invention permet une température plus élevée du bain.

3° La gamme de brillant est plus étendue avec la présente invention qu'avec le bain galvanoplastique conventionnel.

4° On peut mettre en œuvre une plus grande densité du courant ce qui permet d'obtenir une efficacité plus grande du dépôt qu'avec le bain conventionnel.

5° Le bain galvanoplastique préparé conformément à la présente invention est insensible aux ions coexistants.

De plus les tôles d'acier galvanisées ou cadmiées obtenues avec le bain galvanoplastique contenant les additifs ci-dessus, conformément à la présente invention, présentent un dépôt galvanique beaucoup plus brillant que les tôles d'acier revêtues galvanisées obtenues avec le bain de dépôt galvanique usuel au cyanure de zinc ayant la composition ci-dessus mentionnée, préparé en vue d'obtenir un dépôt galvanique brillant. Dans le cas d'une tôle mince laminée à froid notamment qui n'a pas été soumise à un traitement d'égalesation de surface, on peut obtenir un aspect comparable à celui du fer blanc du commerce.

De plus le film du dépôt galvanique de zinc brillant obtenu avec le bain galvanoplastique contenant les additifs conformes à la présente invention, présente l'avantage de pouvoir supporter une flexion à 180° et d'avoir une bonne aptitude à la peinture. En conséquence le produit de la présente invention s'est avéré être très utile comme matériau pour la fabrication des boîtes de conserve.

La présente invention sera expliquée plus en détail avec référence aux exemples suivants :

Exemple 1. — Une tôle d'acier mince laminée à froid de 0,24 mm d'épaisseur a été revêtue, après avoir été soumise au dégraissage et au nettoyage à l'acide, dans un bain de galvanisation auquel avait été ajoutée, comme additif conforme à la présente invention, de la polyacrylamide sous les conditions de dépôt ci-après et soumise à l'essai à la cellule de Hull.

Composition du bain :

Sulfate de zinc ($\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	240 g/l
Chlorure d'ammonium.....	30 g/l
Chlorure d'aluminium.....	15 g/l
Polyacrylamide	2 g/l

Conditions de dépôt :

Température du bain : température ambiante jusqu'à 50 °C.

Condition d'électrolyse : 5 à 10 amp/dm².

Lorsque la quantité de l'additif est supérieure à la limite ci-dessus, le comportement de l'additif dans le bain galvanoplastique devient instable ce qui donne un dépôt galvanique d'un brillant non uniforme et lorsqu'elle est trop faible l'effet de l'additif pour l'obtention d'un dépôt galvanique brillant disparaît.

Exemple 2. — La même tôle d'acier mince laminée à froid que dans l'exemple 1 a été plaquée dans un bain de dépôt galvanique brillant ayant la composition et sous les conditions ci-après :

Composition du bain :

Sulfate de zinc.....	400 g/l
Sulfate d'aluminium.....	25 g/l
Sulfate de soude.....	75 g/l
Polyacrylamide	5 g/l

Conditions du dépôt :

Température de bain.....	40 °C
Conditions de l'électrolyse.....	6 amp/dm ²
Durée de dépôt.....	1 minute à 5 minutes

Dans les essais de mesure de la brillance de la tôle d'acier soumise à un dépôt galvanique de zinc brillant obtenu avec le bain galvanoplastique conforme à la présente invention comparée avec celle du fer blanc électrique # 50 et de la tôle d'acier revêtue de zinc brillant avec le bain au cyanure de zinc conventionnel tel que ci-dessus mentionné, les résultats ci-après ont été obtenus :

	Brillance
Tôle galvanisée obtenue par dépôt galvanique conforme à la présente invention pendant 1 mn	640 ±
Tôle galvanisée obtenue par dépôt galvanique conforme à la présente invention pendant 5 mn	760 ±
Tôle galvanisée obtenue avec le bain au cyanure de zinc conventionnel ..	320 ±
Fer blanc électrique # 50	800 ±
Nota : Brillance du miroir : 1000	

Exemple 3. — La même tôle d'acier que dans les exemples 1 et 2 a été soumise à un dépôt avec un simple bain à l'acide sulfurique ayant la composition suivante :

Composition du bain :

Sulfate de zinc ($\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	250 g/l
Acide sulfurique (98 %).....	50 g/l
Polyacrylamide	3 g/l

Dans ce cas la gamme de température du bain a été étendue de 20 à 60 °C et la gamme de brillance a pu être obtenue même avec une densité plus élevée allant de 30 à 120 amp/dm².

Exemple 4. — Dans cet exemple un copolymère de polyacrylamide, c'est-à-dire un polyacrylamide polyéthylacrylate a été utilisé comme additif de brillantage.

Composition du bain :

Sulfate de zinc ($\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	400 g/l
Chlorure d'ammonium.....	20 g/l
Sulfate d'aluminium.....	30 g/l
Copolymère polyacrylamide polyéthyl- acrylate (dans le rapport 8 : 2).....	2g/l

Conditions de dépôt :

Température de bain : température ambiante à 50 °C.

Densité de courant..... 5 à 10 amp/dm²

En utilisant le bain ayant la composition ci-dessus, la gamme de brillant a été étendue et la brillance a été améliorée par rapport à celle obtenue dans l'exemple 1.

Le produit a été de plus maintenu quelque temps dans un bain d'acide chromique ayant la composition indiquée ci-après de manière à obtenir une amélioration supplémentaire en ce qui concerne à la fois la résistance à la corrosion et la brillance du produit.

La composition du bain d'acide chromique était la suivante :

Anhydride chromique.....	200 g/l
Acide sulfurique.....	20 g/l
Acide nitrique.....	10 g/l

On a obtenu par lavage à l'eau du produit ainsi traité une tôle d'acier galvanisée d'un excellent brillant.

Exemple 5. — Comme additif de brillantage, on a ajouté un copolymère maléamique d'esterpolyvinylméthylque au bain acide de dépôt galvanique de zinc.

Composition du bain :

Sulfate de zinc ($\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	400 g/l
Sulfate d'ammonium.....	30 g/l
Sulfate d'aluminium.....	15 g/l
Copolymère maléamique d'esterpoly- vinylméthylque.....	2,0 g/l
Dextran.....	1,0 g/l
Agent tensio-actif nonionique.....	0,5 g/l

Lorsqu'on a utilisé le bain de dépôt galvanique ayant la composition ci-dessus, on a obtenu une tôle d'acier revêtue de zinc brillant mais avec une densité de courant élevée allant de 10 à 30 amp/dm² avec le bain à température ambiante.

Exemple 6. — Une polyméthacrylamide a été utilisée comme agent de brillantage avec adjonction à celle-ci d'une petite quantité de coumarine.

Composition du bain :

Sulfate de zinc ($\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	300 g/l
Chlorure de zinc.....	20 g/l
Sulfate d'aluminium.....	20 g/l
Polyméthacrylamide.....	2,0 g/l
Coumarine.....	0,3 g/l

Lorsqu'on a utilisé le bain de dépôt galvanique ayant la composition ci-dessus, on a obtenu un brillant de degré élevé avec les conditions de dépôt ci-après, savoir une densité de courant de 5 à 15 amp/dm² avec bain à la température ambiante et une densité de courant à 40 amp/dm² avec une température de bain de 50 °C.

Exemple 7. — Cet exemple concerne un bain de dépôt galvanique de cadmium brillant. Le bain avait la composition suivante :

Composition du bain :

Fluoborate de cadmium.....	240 g/l
Fluoborate d'ammonium.....	60 g/l
Acide borique.....	22,5 g/l
Acide fluoborique....	sous une quantité néces- saire pour obtenir un bain avec une valeur de pH prédéterminée (3,0 à 3,5).
Polyacrylamide	4,0 g/l

Une tôle d'acier cadmiée ayant une surface polie, a été obtenue avec le bain de dépôt galvanique ayant la composition ci-dessus sous des conditions de dépôt galvanique correspondant à une densité de courant de 3 à 8 amp/dm² avec le bain à la température ambiante. En traitant ultérieurement le produit dans un bain d'acide chromique, on a obtenu une tôle d'acier plaquée au cadmium brillant.

Le gain de revêtement, conforme à la présente invention, est insensible à la co-existence de cations tels que le cuivre, le chrome, le fer et similaire contenus dans le bain, qui pourraient exercer un effet défavorable sur le brillantage parce que la limite de co-existence de tels cations atteint 10 à 1 000 ppm, mais la présence d'ion plomb et de phosphate dans le bain donne un effet plutôt favorable sur le brillantage.

Étant donné que l'additif conforme à la présente invention est chimiquement très stable, il est possible d'utiliser celui-ci simultanément avec tout agent de brillantage ou agent à tensio-actif conventionnel sans avoir aucun effet défavorable sur le brillantage et de ce fait on peut obtenir des produits ayant des propriétés variées satisfaisant aux différentes utilisations envisagées.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un bain de galvanoplastie pour obtenir un dépôt galvanique de zinc ou cadmium brillant préparé en ajoutant un élément choisi parmi les composés polyalcoylidènes linéaires substitués par une amide solubles à l'eau comme agent de brillantage à un bain de dépôt électrolytique acide ayant une valeur de pH de 0,2 à 6,5 qui contient un sulfate, un chlorure et un fluoborate comme constituants principaux, sous une quantité de 0,01 à 5 % en

[1.380.297]

— 4 —

poids, de préférence 0,03 à 1 % en poids, dudit | lequel on ajoute au bain de dépôt galvanique acide
bain acide. | plusieurs éléments choisis parmi les composés
2° Un bain de dépôt électrolytique selon 1° dans | polyalcoylidènes linéaires substitués par une amide.

Société japonaise dite : YAWATA IRON & STEEL CO., LTD

Par procuration :

A. LEMONNIER